

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑪ **DE 3726510 A1**

②① Aktenzeichen: P 37 26 510.5
②② Anmeldetag: 8. 8. 87
④③ Offenlegungstag: 16. 2. 89

⑤① Int. Cl. 4:
C07 D 307/08

C 07 D 307/58
C 07 C 31/20
// C07C 27/04,
B01J 23/74,23/84,
27/185

DE 3726510 A1

⑦① Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:

Eggersdorfer, Manfred, Dr., 6710 Frankenthal, DE;
Franz, Lothar, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Zimmermann, Horst, Dr., 6900 Heidelberg, DE;
Brenner, Karl, 6700 Ludwigshafen, DE; Halbritter,
Klaus, Dr., 6800 Mannheim, DE; Sauer, Wolfgang,
Dr., Everberg, BE; Scheiper, Hans-Jürgen, 6704
Mutterstadt, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran oder von Gemischen, die neben Tetrahydrofuran γ -Butyrolacton und/oder 1,4-Butandiol enthalten

Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran oder von Gemischen, die neben Tetrahydrofuran γ -Butyrolacton und/oder 1,4-Butandiol enthalten, durch katalytische Hydrierung von Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid bei Temperaturen von 150 bis 350°C und Drücken von 50 bis 350 bar an einem Katalysator, der als katalytisch aktives Metall Cobalt und mindestens eines der Elemente Kupfer und Phosphor enthält.

DE 3726510 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran oder von Gemischen, die neben Tetrahydrofuran γ -Butyrolacton und/oder 1,4-Butandiol enthalten, durch katalytische Hydrierung von Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid, bei dem man die Ausgangsstoffe bei Temperaturen von 150 bis 350°C und Drücken von 50 bis 350 bar an einem Katalysator mit Wasserstoff umsetzt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man einen Katalysator verwendet, der als katalytisch aktives Metall Cobalt und mindestens eines der Elemente Kupfer und Phosphor enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der neben Cobalt mindestens zwei der Elemente Kupfer, Phosphor und Molybdän enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der neben Cobalt mindestens drei der Elemente Kupfer, Phosphor, Molybdän und Mangan enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Masse des Katalysators mindestens zu 40 Gew.-% aus Cobalt besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, dessen aktive Masse zu 40 bis 60 Gew.-% aus Cobalt, 13 bis 17 Gew.-% aus Kupfer, 0,5 bis 5 Gew.-% aus Molybdän (berechnet als MoO_3), 0 bis 8 Gew.-% aus Mangan und 0,1 bis 5 Gew.-% aus Phosphor (berechnet als H_3PO_4) besteht.

Beschreibung

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran oder von Gemischen, die neben Tetrahydrofuran γ -Butyrolacton und/oder 1,4-Butandiol enthalten, durch katalytische Hydrierung von Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid oder Bernsteinsäureanhydrid.

Im folgenden Text werden die folgenden Kurzbezeichnungen verwendet: MS = Maleinsäure, BS = Bernsteinsäure, MSA = Maleinsäureanhydrid, BSA = Bernsteinsäureanhydrid, THF = Tetrahydrofuran, GBL = γ -Butyrolacton, BD = 1,4-Butandiol, FS = Fumarsäure.

THF, BD und GBL sind wertvolle Zwischenprodukte. So werden THF und BD z. B. für die Herstellung von Polyurethanen, Polybutylenterephthalat oder Polytetrahydrofuran und GBL für die Herstellung von Pyrrolidon verwendet. THF und GBL finden auch als Lösungsmittel Verwendung.

Bekanntlich lassen sich GBL, THF und BD durch katalytische Hydrierung von MSA herstellen. Da diese Hydrierung entsprechend dem in der US-PS 41 55 919 angegebenen Reaktionsschema verläuft, hat man sich bemüht, die Hydrierung durch bestimmte Verfahrensmaßnahmen so zu steuern, daß zumindest eines dieser Reaktionsprodukte bevorzugt erhalten wird. Die Produktverteilung sieht bei den bekannten Verfahren meist so aus, daß entweder GBL oder BD und THF erhalten wird.

GBL erhält man z. B. nach dem in der US-PS 40 96 156 beschriebenen Verfahren, bei dem man MS, MSA, BSA und/oder FS in Gegenwart von Edelmetallkatalysatoren hydriert. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß die sehr teuren Edelmetalle benötigt werden und der Einsatz der komplexen Gemische der Edelmetalle mit einer sehr arbeitsaufwendigen Rückgewinnung der Edelmetalle verbunden ist.

Aus der DE-PS 21 33 768 ist bekannt, daß sich Katalysatoren, die neben Cobalt, Rhenium und/oder Molybdän enthalten, für die Hydrierung von BSA oder MSA zur Gewinnung von THF und GBL eignen. Diese Katalysatoren haben sich als sehr empfindlich gegen Säuren und andere Verunreinigungen erwiesen.

Man hat GBL auch schon durch Hydrierung von Estern der MS, FS oder BS an Kupferchromit-Katalysatoren hergestellt (EP 1 84 055). Die Alkohole müssen nach der Hydrierung abgetrennt und der Veresterung wieder zugeführt werden. Die Wahl des Katalysators hat den Nachteil, daß bei seiner Herstellung toxische Ausgangsstoffe verarbeitet werden müssen.

In der US-PS 41 55 919 wird ein einstufiges Verfahren zur Herstellung von BD und THF beschrieben, bei dem man die Hydrierung an einem Nickel-Katalysator, der noch Molybdän und/oder Wolfram enthält, in einem Lösungsmittel durchführt. Als Lösungsmittel werden GBL, Dioxan oder THF verwendet. Bei diesem Verfahren erhält man BD und/oder THF, aber kein GBL.

Es bestand nun die Aufgabe, ein verbessertes, besonders wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von GBL, THF und BD durch Hydrierung von MS, MSA, BS, FS oder BSA zu finden. Dabei war ein einstufiges kontinuierliches Verfahren anzustreben. Der Katalysator sollte billige Nichtedelmetalle enthalten, eine lange Standzeit und eine große Stabilität gegenüber Korrosion aufweisen sowie hohe Ausbeuten an GBL, BD und THF ermöglichen. Es war außerdem wünschenswert, diese drei Produkte in variablen Mengenverhältnissen herstellen zu können.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, das diese Forderungen weitgehend erfüllt, stellt man THF oder Gemische, die neben THF, GBL und/oder BD enthalten, durch katalytische Hydrierung von MS, BS, FS, MSA oder BSA bei Temperaturen von 150 bis 350°C und Drücken von 50 bis 300 bar dadurch her, daß man einen Katalysator verwendet, der als katalytisch aktives Metall Cobalt und mindestens eines der Elemente Kupfer und Phosphor enthält.

Ausgangsstoffe für das neue Verfahren sind MS, MSA, BS, BSA und FS, von denen MS, MSA oder Gemische aus MS und MSA bevorzugt sind. Diese Ausgangsstoffe werden entweder direkt in Form einer Schmelze oder als Lösungen der Hydrierung unterworfen. Als Lösungen verwendet man z. B. 5 bis 60 gew.-%ige Lösungen von MSA oder MS in Lösungsmitteln, wie Wasser, GBL oder Ether, wie Dioxan, Tetrahydropyran, THF und Diethylether. Beispielsweise verwendet man eine 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 40 gew.-%ige Lösung von MSA in THF oder eine 5 bis 40, vorzugsweise 25 bis 40 gew.-%ige Lösung von MS in Wasser.

Man hydriert bei Temperaturen von 150 bis 350, vorzugsweise 170 bis 250°C und bei Drücken von 50 bis 350 bar, vorzugsweise 250 bis 300 bar. Die Hydrierung wird diskontinuierlich, vorzugsweise aber kontinuierlich

durchgeführt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren enthalten Cobalt und mindestens eines der Elemente Kupfer und Phosphor. Bevorzugt enthalten die Katalysatoren neben Cobalt mindestens zwei der Elemente Kupfer, Phosphor und Molybdän. Von besonderem technischem Interesse sind solche Katalysatoren, die neben Cobalt mindestens drei der Elemente Kupfer, Phosphor, Molybdän und Mangan enthalten. Dabei können die Metalle in metallischer Form oder in Form ihrer Oxide eingesetzt werden. Phosphor liegt praktisch in Form von Phosphorsäure vor.

Geeignete Katalysatoren sind z. B. solche, deren katalytisch aktive Masse mindestens zu 40 Gew.-% aus Cobalt besteht und als weitere aktive Bestandteile bis zu 20 Gew.-%, z. B. 5 bis 18 Gew.-% Kupfer, bis zu 8 Gew.-%, z. B. 0,1 bis 7 Gew.-% Phosphorsäure und bis zu 10 Gew.-%, z. B. 0,1 bis 8 Gew.-% Molybdän enthält. Beispielsweise seien Katalysatoren genannt, deren katalytisch aktive Masse zu 40 bis 60 Gew.-% aus Cobalt, 13 bis 17 Gew.-% aus Kupfer, 0,5 bis 5 Gew.-% aus Molybdän (berechnet als MoO_3), 0 bis 8 Gew.-% aus Mangan und 0,1 bis 5 Gew.-% aus Phosphor (berechnet als H_3PO_4) besteht. Die Katalysatoren können, z. B. bis zu 10 Gew.-% an sich übliche Inertmaterialien, wie Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zeolithe, Titanoxid, Thoriumoxid, Magnesiumoxid, Bims, Rutil, Zirkonoxid oder Kohlenstoff enthalten. Der Katalysator, der die metallischen Bestandteile üblicherweise in Form ihrer Oxide enthält, wird in der Regel vor seinem Einsatz und zweckmäßigerweise in der Hydrierapparatur durch eine Wasserstoffbehandlung aktiviert, wobei die Oxide größtenteils zu den Metallen reduziert werden.

Die Standzeit des Katalysators beträgt ohne Aktivitätsabfall mehr als 7 Monate. Die Raum-Zeit-Ausbeute liegt bei der Schmelzfahrweise zwischen 0,2 und 0,9 $\text{kg/l} \cdot \text{h}$ und bei der Lösungsmittelfahrweise zwischen 0,2 und 0,8 $\text{kg/l} \cdot \text{h}$.

Der zur Hydrierung eingesetzte Wasserstoff wird im allgemeinen in größerem stöchiometrischen Überschuß verwendet. Er kann als Kreisgas in die Reaktion zurückgeführt werden. Der Wasserstoff kommt im allgemeinen technisch rein zum Einsatz. Beimengen von Inertgasen, z. B. Stickstoff stören jedoch den Reaktionsablauf nicht.

Beim kontinuierlichen Betrieb kann sowohl in Sumpf- als auch in Rieselfahrweise gearbeitet werden. Hydriert man diskontinuierlich, so verfährt man z. B. so, daß man eine Lösung von MSA in THF zusammen mit dem Katalysator in einen Hochdruckautoklaven gibt, Wasserstoff aufpreßt und das Reaktionsgemisch erhitzt. Nach Ende der Reaktion wird abgekühlt, der Katalysator abgetrennt und das Reaktionsgemisch zur Isolierung von THF, GBL und BD fraktioniert destilliert. Man kann aber auch, falls gewünscht, das entstandene GBL in einer Nachhydrierung zu BD und THF umsetzen und das BD auf bekannte Weise zyklisieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es, den mengenmäßigen Anteil der Verfahrensprodukte im Reaktionsgemisch im Bereich von 20 bis 100 Gew.-% THF, 0 bis 55 Gew.-% GBL und 0 bis 60 Gew.-% BD zu variieren. So erhält man Reaktionsgemische mit hohem THF-Anteil, wenn man bei hohen Temperaturen und/oder niedriger Katalysatorbelastung arbeitet, während die Bildung von GBL durch niedrigere Temperaturen und/oder hohe Katalysatorbelastung begünstigt wird.

Beispielsweise wird bei einer Reaktionstemperatur von 260°C und einer Katalysatorbelastung von 0,4 $\text{kg/l} \cdot \text{h}$ ein Reaktionsauszug aus 50,8 Gew.-% THF, 38,8 Gew.-% BD und 4,6 Gew.-% GBL erhalten, während sich die Zusammensetzung des Produktstromes zu 29,5 Gew.-% THF, 29,5 Gew.-% BD und 34,1 Gew.-% GBL verschiebt, wenn bei einer Temperatur von 210°C und gleicher Katalysatorbelastung gearbeitet wird. Verändert man die Kontaktbelastung auf 0,1 $\text{kg/l} \cdot \text{h}$ und stellt eine Temperatur von 220°C ein, so erhält man ein Gemisch aus 23 Gew.-% THF, 66 Gew.-% BD und 2 Gew.-% GBL. Reduziert man die Temperatur bei derselben Kontaktbelastung auf 170°C , so wird folgende Zusammensetzung erhalten: 5 Gew.-% THF, 36 Gew.-% BD und 58 Gew.-% GBL.

Nach dem neuen Verfahren erhält man die Verfahrensprodukte bei quantitativer Umsetzung der Ausgangsstoffe und bei hohen Raum-Zeit-Ausbeuten in hohen Ausbeuten. Überraschenderweise werden Korrosions- und Desaktivierungserscheinungen am Katalysator weder beim Einsatz von MSA-Schmelzen noch bei Verwendung wäßriger MS-Lösungen beobachtet. Außerdem ist die Nebenproduktebildung sehr gering. So wird auch die üblicherweise bei Hydrierungen von MSA im Temperaturbereich von $>300^\circ\text{C}$ festgestellte Bildung hochmolekularer, pechähnlicher Produkte nicht beobachtet.

Die in den Beispielen genannten Prozente sind Gewichtsprozente.

Beispiel 1

Ein Rieselreaktor mit der Länge von 3 m und einem Innendurchmesser von 16 mm wurde mit Katalysatorsträngen gefüllt, die eine Länge von 6 mm und einen Durchmesser von 3 mm hatten. Der Katalysator enthielt die folgenden katalytisch aktiven Bestandteile: 3% H_3PO_4 , 64,2% CoO ($\approx 50,5\%$ Co), 18,5% CuO ($\approx 14,8\%$ Cu), 6,7% Mn_2O_4 ($\approx 4,8\%$ Mn), 3,7% MoO_3 . Am Kopfende des Reaktors wurde eine 40%ige wäßrige Maleinsäurelösung eingeleitet. Wasserstoff wurde ebenfalls am Kopfende mit einem Druck von 300 bar eingeleitet. Bei einem stündlichen Zulauf von 200 g der Maleinsäurelösung wurde ein Umlauf von 9 l/h eingestellt. Es wurden drei Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. In der nachstehenden Tabelle sind die Ausbeuten bei diesen Versuchen (bezogen auf die eingesetzte Maleinsäure) tabellarisch zusammengestellt.

OS 37 26 510

Beispiel 1

$t/^{\circ}\text{C}$	THF	GBL	BD	Propanol	Butanol	Rückstand
260	50,8	4,8	38,8	0,9	2,6	1,8
230	45,4	18,6	30,3	0,1	2,3	2,5
210	29,5	34,1	29,6	0,1	1,3	1,2

Beispiel 2

Entsprechend Beispiel 1 wurde ein Katalysator mit folgender Zusammensetzung eingesetzt: 3% H_3PO_4 , 64,2% CoO (\triangleq 50,5% Co), 18,5% CuO (\triangleq 14,8% Cu), und 3,7% MoO_3 . Die dabei erhaltenen Ausbeuten sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

$t/^{\circ}\text{C}$	THF	GBL	BD	Propanol	Butanol	Rückstand
280	33,1	17,3	31,0	4,0	13,7	1,3
270	38,9	16,0	27,0	3,4	13,5	1,4
260	42,1	15,8	25,3	3,0	12,3	1,5

Beispiel 3

Entsprechend Beispiel 1 wurde ein Katalysator mit folgender Zusammensetzung eingesetzt: 8,5% H_3PO_4 , 62,0% CoO (\triangleq 48,7% Co), 17,8% CuO (\triangleq 14,2% Cu), 6,4% Mn_3O_4 (\triangleq 4,5% Mn), 3,6% MoO_3 . Die dabei erhaltenen Ausbeuten sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

$t/^{\circ}\text{C}$	THF	GBL	BD	Propanol	Butanol	Rückstand
260	61,5	0,2	9,7	10,2	16,8	1,5
240	56,7	0,6	26,7	5,0	9,6	1,4
210	21,2	10,5	63,3	0,9	2,1	2,0

Beispiel 4

Ein für die Sumpffahrweise geeigneter Reaktor mit einer Länge von 2 m und einem Durchmesser von 41 mm wurde mit Katalysatorsträngen der Länge von 7 mm und dem Durchmesser von 4 mm gefüllt. Der Katalysator hatte die im Beispiel 1 genannte Zusammensetzung. Am Kopfende des Reaktors wurde eine Schmelze von MSA eingeleitet. Wasserstoff wurde ebenfalls am Kopfende mit einem Druck von 300 bar eingeleitet. Bei einem stündlichen Zulauf von 0,7 l der Schmelze wurde ein Umlauf von 20 l/h eingestellt. Bei einer Reaktortemperatur von 265°C wurden die folgenden Ausbeuten erhalten: 33% BD, 46% THF, 11% GBL, 4% Butanol, 1% Propanol (Angaben in mol-%).

Beispiel 5

Die Hydrierung wurde wie im Beispiel 4 beschrieben durchgeführt, wobei jedoch ein Zulauf von 0,3 l/h, ein Umlauf von 8 l/h und eine Reaktortemperatur von 245°C eingestellt wurden. Dabei wurden die folgenden Ausbeuten erhalten: 46% BD, 37% THF, 7% GBL, 4% Butanol, 1% Propanol (Angaben in mol-%).

Beispiel 6

In einen Rieselfaktor mit einer Länge von 10 m und einem Durchmesser von 41 mm, der mit dem in Beispiel 4 verwendeten Katalysatorsträngen gefüllt war, wurde entsprechend Beispiel 4 eine Schmelze von MSA und Wasserstoff eingeleitet. Bei einem Zulauf von 7 l Schmelze/h wurde ein Umlauf von 40 l/h eingestellt. Die Reaktortemperatur betrug 305°C. Dabei wurden die folgenden Ausbeuten erhalten: 15% BD, 55% THF, 25% GBL, 1,5% Butanol, 0,5% Propanol (Angaben in mol-%).

Beispiel 7

Die Hydrierung wurde wie im Beispiel 6 beschrieben durchgeführt, wobei jedoch die Temperatur am Reaktoreingang 240°C und am Reaktorausgang 280°C betrug. Dabei wurden die folgenden Ausbeuten erhalten: 15% BD, 55% THF, 25% GBL, 2% Butanol und Propanol.

In einem weiteren Versuch wurde das Reaktionsgemisch aus dem Reaktorausgang in einen Nachreaktor

OS 37 26 510

geleitet, der die gleiche Dimensionierung wie der erste Reaktor aufwies und wie der erste Reaktor mit dem Katalysator beschickt war. Die Nachhydrierung wurde bei einem Wasserstoffdruck von 300 bar ohne Kreislaufsigkeitsfahrweise vorgenommen. Dabei wurde am Reaktorausgang eine Temperatur von 260°C eingestellt. Es wurden die folgenden Ausbeuten erhalten: 93% BD und THF, 1,5% GBL, 2,5% Butanol und 0,4% Propanol.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -